

PCT/JP2004/012222

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

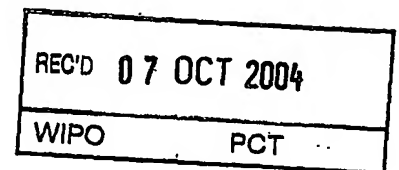
19.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 6 4 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 6 4 8 8]



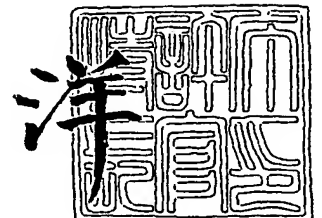
出 願 人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 11H150266
【提出日】 平成15年 8月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 3/06
C01B 21/06

【発明者】 長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技
【住所又は居所】 術統括部内
井原 栄治

【氏名】
【特許出願人】 000002004
【識別番号】 昭和電工株式会社
【氏名又は名称】

【代理人】 100064908
【識別番号】
【弁理士】 志賀 正武
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100108578
【識別番号】
【弁理士】 高橋 詔男
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100089037
【識別番号】
【弁理士】 渡邊 隆
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100101465
【識別番号】
【弁理士】 青山 正和
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100094400
【識別番号】
【弁理士】 鈴木 三義
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100107836
【識別番号】
【弁理士】 西 和哉
【氏名又は名称】

【選任した代理人】 100108453
【識別番号】
【弁理士】 村山 靖彦
【氏名又は名称】

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008707
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9704938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

六方晶窒化ホウ素を、触媒物質の存在下にて立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、前記六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移する立方晶窒化ホウ素の製造方法において、

前記触媒物質が、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも 1 種とを含む立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 2】

前記リチウム源が、リチウム金属、窒化リチウム及びホウ窒化リチウムから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 3】

前記マグネシウム源が、金属マグネシウム、窒化マグネシウム及びホウ窒化マグネシウムから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 4】

前記六方晶窒化ホウ素に含まれる酸素量が 1 質量%以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 5】

前記ホウ素源が、ホウ素及び炭化ホウ素から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 6】

前記ホウ素源が、粉体である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 7】

前記炭素源が、黒鉛、カーボンブラック、炭化ホウ素、非晶質炭素及び炭化水素系有機化合物から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 8】

前記炭素源が、粉体である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 9】

前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子 100 部に対しマグネシウム原子 100～300 部である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 10】

前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子 100 部に対しホウ素原子 0.5～30 部である請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 11】

前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子 100 部に対し炭素原子 0.5～30 部である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 12】

前記六方晶窒化ホウ素 100 質量部に、前記触媒物質を 2～50 質量部含有させ、この触媒物質含有六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持する請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法により製造される立方晶窒化ホウ素。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の立方晶窒化ホウ素を用いて製造される砥石。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の立方晶窒化ホウ素を用いて製造される立方晶窒化ホウ素焼結体。

【書類名】明細書

【発明の名称】立方晶窒化ホウ素の製造方法と立方晶窒化ホウ素及び砥石並びに立方晶窒化ホウ素焼結体

【技術分野】

【0001】

本発明は、立方晶窒化ホウ素の製造方法と立方晶窒化ホウ素及び砥石並びに立方晶窒化ホウ素焼結体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

立方晶窒化ホウ素は、ダイヤモンドに次ぐ硬さと、それをしのぐ化学的安定性を持ち、研削・研磨・切削材としての需要が増大している。立方晶窒化ホウ素の製造方法としては、既に様々な方法が提案されており、最も良く知られ工業的にも広く利用されている方法は、六方晶窒化ホウ素を、触媒物質の存在下で、約4.0～6.0 GPa、約1400～1600℃程度の立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持することにより、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移する方法である。

【0003】

触媒物質としては、既に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属やアルカリ土類金属の窒化物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のホウ窒化物が提案されている。

すなわち、これらの触媒物質としては、窒化リチウム (Li_3N) やホウ窒化リチウム (Li_3BN_2) が提案されている (特許文献1参照)。しかしながら、これら窒化リチウム (Li_3N) やホウ窒化リチウム (Li_3BN_2) を使用して得られる立方晶窒化ホウ素は、一般に50 μm 以下の微粒子であり、かつ結晶面の発達が乏しく、研削砥粒として十分な性能を示すに至っていない。

【0004】

また、ホウ窒化リチウムカルシウム (LiCaBN_2) も提案されている (特許文献2参照)。この触媒物質を使用して得られる立方晶窒化ホウ素は、全体として球形に近い形状を示し、機械的強度に優れている。

また、 LiMBN_2 (Mはアルカリ土類金属) と、 Li_8SiN_4 または $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ との混合物も提案されている (特許文献3、4参照)。これらの触媒物質を用いて得られる立方晶窒化ホウ素は、結晶の(111)面が発達し、機械的強度に優れている。

また、炭素源、Si源、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物、及びその他の触媒物質を用いる方法も提案されている (特許文献5参照)。これらの触媒物質を用いて得られる立方晶窒化ホウ素は、粒の角が鋭く、緻密で透明な結晶質を有する。

【0005】

さらに、立方晶窒化ホウ素の合成触媒として、窒化リチウム (Li_3N)、ホウ窒化リチウム (Li_3BN_2) のうち1種以上と、マグネシウム (Mg) 金属、マグネシウムホウ化物のうち1種以上を、原子比でリチウム原子100部に対してマグネシウム原子4～85部となるように混合したものが提案されている (特許文献6参照)。この触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を合成した場合、窒化リチウム (Li_3N) やホウ窒化リチウム (Li_3BN_2) を単独で使用した場合に比べ、100 μm を越える結晶粒の比率が増加すると共に、結晶面が発達し、立方晶窒化ホウ素の生成量も増加する。

【特許文献1】 米国特許第3772428号明細書

【特許文献2】 特公昭61-283号公報

【特許文献3】 特公平5-94号公報

【特許文献4】 特公平5-95号公報

【特許文献5】 特公平4-2296号公報

【特許文献6】 特公昭53-047239号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の触媒物質を用いる方法では、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素へ相転移する割合が未だ十分でなく、工業的には、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への相転移の比率がより高い触媒物質が求められている。

特に、従来の合成触媒を用いる方法では、原子比でリチウム原子100部に対してマグネシウム原子を85部以上混合すると、砥粒に欠陥の多いものが増加するため、マグネシウムの原子比は85部以下に限定せざるを得ない。

このように、マグネシウムの原子比を85部より高くすることによって、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への相転移の比率をさらに向上させることができるものの、砥粒特性が低下してしまうという問題点が生じるために、従来の技術では、相転移の比率をこれ以上向上させることが出来なかった。

【0007】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素へ相転移させる際に、生成する立方晶窒化ホウ素の特性を低下させることなく、相転移の比率を高めることができる立方晶窒化ホウ素の製造方法、この製造方法により得られる立方晶窒化ホウ素、この立方晶窒化ホウ素を用いた砥石並びに立方晶窒化ホウ素焼結体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意努力して検討した結果、本発明に至った。

本発明は、以下の手段を提供する。

すなわち、

(1) 六方晶窒化ホウ素を、触媒物質の存在下にて立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、前記六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移する立方晶窒化ホウ素の製造方法において、前記触媒物質が、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも1種とを含む立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0009】

(2) 前記リチウム源が、リチウム金属、窒化リチウム及びホウ窒化リチウムから選択された少なくとも1種である前項1に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(3) 前記マグネシウム源が、金属マグネシウム、窒化マグネシウム及びホウ窒化マグネシウムから選択された少なくとも1種である前項1または2に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0010】

(4) 前記六方晶窒化ホウ素に含まれる酸素量が1質量%以下である前項1ないし3のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(5) 前記ホウ素源が、ホウ素及び炭化ホウ素から選択された少なくとも1種である前項1ないし4のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(6) 前記ホウ素源が、粉体である前項1ないし5のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0011】

(7) 前記炭素源が、黒鉛、カーボンブラック、炭化ホウ素、非晶質炭素及び炭化水素系有機化合物から選択された少なくとも1種である前項1ないし6のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(8) 前記炭素源が、粉体である前項1ないし7のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0012】

(9) 前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子100部に対しマグネシウム原子100～300部である前項1ないし8のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(10) 前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子100部に対しホウ素原子0.5～30部である前項1ないし9のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

(11) 前記触媒物質中の原子比が、リチウム原子100部に対し炭素原子0.5～30

部である前項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0013】

(12) 前記六方晶窒化ホウ素 100 質量部に、前記触媒物質を 2～50 質量部含有させ、この触媒物質含有六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持する前項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

【0014】

(13) 前項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法により製造される立方晶窒化ホウ素。

(14) 前項 13 に記載の立方晶窒化ホウ素を用いて製造される砥石。

(15) 前項 13 に記載の立方晶窒化ホウ素を用いて製造される立方晶窒化ホウ素焼結体。

【発明の効果】

【0015】

本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法によれば、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも 1 種とを含む触媒物質の存在下にて、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持するので、六方晶窒化ホウ素を高い相転移の比率で立方晶窒化ホウ素に相転移させることができ、生成する立方晶窒化ホウ素の結晶性が高く、特性低下も無い。

したがって、高い相転移比率で、結晶性が高く、特性低下が無い立方晶窒化ホウ素を製造することができる。

【0016】

本発明の立方晶窒化ホウ素によれば、本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法により製造するので、立方晶窒化ホウ素の結晶性を高めることができ、特性低下も無く、しかも立方晶窒化ホウ素への相転移比率が高い。

本発明の砥石によれば、本発明の立方晶窒化ホウ素を用いて製造するので、砥石の砥粒特性を向上させることができる。

本発明の立方晶窒化ホウ素焼結体によれば、本発明の立方晶窒化ホウ素を用いて製造するので、立方晶窒化ホウ素の結晶性が高く、特性低下も無いため、焼結体の特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法と立方晶窒化ホウ素及び砥石並びに立方晶窒化ホウ素焼結体を実施するための最良の形態について説明する。

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0018】

本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法は、六方晶窒化ホウ素を、触媒物質の存在下にて立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、前記六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移する方法であり、前記触媒物質は、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも 1 種とを含む。

【0019】

この製造方法の一例を示すと、六方晶窒化ホウ素粉末と触媒物質とを混合し、この混合物を成形用の金型に充填し、例えば、 $1\sim 2\text{ ton/cm}^2$ の圧力で一軸加圧し成形体とした後、この成形体を超高圧発生装置の容器内に配置し、この容器内を立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内、例えば、約 $4\sim 6\text{ GPa}$ の圧力下、約 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の温度とし、この立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内にて、例えば、1 秒～6 時間程度の温度保持し、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移させる。この相転移により六方晶窒化ホウ素粉末と触媒物質からなる成形体は、六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素及び触媒物質からなる合成塊として、超高圧発生装置から回収される。その後、立方晶窒化ホウ素を単離精製する。

【0020】

出発原料である六方晶窒化ホウ素は、市販の六方晶窒化ホウ素粉末を使用することができる。ただし、この六方晶窒化ホウ素に酸素不純物が酸化ホウ素等の形で混入していると、この酸素不純物が六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への相転移を遅らせる虞があるため、酸素量の少ない六方晶窒化ホウ素を用いるのが好ましい。

すなわち、この六方晶窒化ホウ素に含まれる酸素量は1質量%以下であることが好ましい。また、この六方晶窒化ホウ素の粒径については、最大粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粒径が大きすぎると六方晶窒化ホウ素と触媒物質との反応性が低下し、立方晶窒化ホウ素への相転移の比率が低下するため好ましくない。

【0021】

触媒物質としては、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも1種とを含むものを用いる。

リチウム源としては、リチウム又はリチウム元素を含む化合物であればよく、好ましくは、リチウム金属、窒化リチウム及びホウ窒化リチウムから選択された少なくとも1種を用いる。

マグネシウム源としては、マグネシウム又はマグネシウム元素を含む化合物であればよく、好ましくは、金属マグネシウム、窒化マグネシウム及びホウ窒化マグネシウムから選択された少なくとも1種を用いる。

【0022】

ホウ素源としては、ホウ素又はホウ素元素を含む化合物であればよく、好ましくは、ホウ素及び炭化ホウ素から選択された少なくとも1種を用いる。このホウ素源の形状は、粉末（粉体）が好ましい。

炭素源としては、炭素又は炭素の同素体又は炭素元素を含む化合物であればよく、好ましくは、黒鉛、カーボンブラック、炭化ホウ素、非晶質炭素及び炭化水素系有機化合物から選択された少なくとも1種を用いる。この炭素源の形状は、粉末（粉体）が好ましい。

【0023】

また、触媒物質としては不純物の少ないものが好ましく、特に、不純物として酸素を含有することの悪影響は大きく、この酸素は、六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素への相転移を遅らせるので好ましくない。

この酸素含有量は1質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。この酸素含有量が1質量%より高くなると、製造される立方晶窒化ホウ素の結晶性が低下する。

この触媒物質の粒径は特に限定されないが、一般的には最大粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粒径が大きすぎると六方晶窒化ホウ素との反応性が低下し、立方晶窒化ホウ素への相転移の比率が低下するため好ましくない。

【0024】

この触媒物質としては、リチウム源、マグネシウム源、ホウ素源及び／又は炭素源を用いるが、これらの組み合わせの中では、リチウム源として窒化リチウムまたはホウ窒化リチウム、マグネシウム源として金属マグネシウム、ホウ素源として炭化ホウ素またはホウ素、炭素源として炭化ホウ素または黒鉛を用いた場合が好ましい。

これらの中でも、併用するのが最も好ましいものは、「窒化リチウム、マグネシウム金属、炭化ホウ素」、「窒化リチウム、マグネシウム金属、ホウ素」、「窒化リチウム、マグネシウム金属、黒鉛」のいずれかの組み合わせの場合である。これらの組み合わせのうちいずれか1つを選択すれば、最も高い相転移比率で立方晶窒化ホウ素を製造することができる。

【0025】

この触媒物質のリチウム源、マグネシウム源、ホウ素源及び／または炭素源それぞれの比率は、原子比で、マグネシウム原子がリチウム原子100部に対し100～300部、ホウ素原子がリチウム原子100部に対し0.5～30部、炭素原子がリチウム原子100部に対し0.5～30部の範囲が好ましい。

マグネシウムの原子比が100部未満では、相転移の比率の十分な向上効果が得られず、また、300部を越えると、それ以上相転移の比率が向上しない上に、立方晶窒化ホウ素の形状が劣化し、砥粒特性の低下をもたらす。

【0026】

また、ホウ素の原子比が0.5部未満では、砥粒表面や形状が荒れ、砥粒特性の低下をもたらす、また、30部を越えると、相転移の比率の低下をもたらす、立方晶窒化ホウ素の成長速度に影響を及ぼす。

さらに、炭素の原子比もホウ素と同様に、0.5部未満では、砥粒表面や形状が荒れ、砥粒特性の低下をもたらす、また、30部を越えると、相転移の比率の低下をもたらす。

【0027】

この触媒物質の調整方法としては、リチウム源、マグネシウム源、ホウ素源および／または炭素源それぞれの粉末を混合する方法が一般的である。

この触媒物質の配合比率は、六方晶窒化ホウ素100質量部に対して2～50質量部が好ましく、より好ましくは5～30質量部である。触媒物質の配合比率が2質量部未満では、立方晶窒化ホウ素の機械的強度および形状性が劣化し、砥粒特性の低下をもたらす、また、50質量部を越えると、原料となる六方晶窒化ホウ素の仕込み量が減少し、1回の合成で得られる立方晶窒化ホウ素の量が減少するため経済的でない。

【0028】

この触媒物質と六方晶窒化ホウ素の調整方法としては、これらの粉末と一緒に混合する方法が好ましいが、反応容器中に六方晶窒化ホウ素と触媒物質を交互に積層するように配置する方法でも良い。具体的には、(1)六方晶窒化ホウ素粉末と触媒物質粉末とを混合した後、この混合粉末を金型に充填して1～2 t o n / c m²程度の圧力で成形し、この成形体を反応容器内に充填する方法、(2)六方晶窒化ホウ素粉末と触媒物質粉末を別々に金型に充填して1～2 t o n / c m²程度の圧力で薄厚の成形体とし、この六方晶窒化ホウ素層(薄厚の成形体)と触媒物質層(薄厚の成形体)を交互に積層し、得られた積層体を反応容器内に充填する方法、のいずれでもよい。

これらの方法を用いることにより、原料粉末の取り扱い性が向上すると共に、反応容器内での収縮量が減少し、生産性が向上する効果が得られる。

【0029】

なお、この成形体または積層体に、前もって立方晶窒化ホウ素をシードとして添加し、これを核として立方晶窒化ホウ素の結晶成長を促進させる方法もあるが、当然のことながら、これらの方法も本発明に含まれる。この場合、シード表面に上記触媒物質を被覆して用いても良い。

【0030】

次に、この成形体または積層体を反応容器内に充填したままの状態、この反応容器を周知の高温高压発生装置に装填し、この反応容器を立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内の温度圧力条件下に保持する。

立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域については、既に発表された文献(例えば、O. Fukunaga, Diamond Relat. Mater., 9, (2000), 7-12等)に記載されている。

保持時間は特に限定されず、一般的には1秒～6時間程度でよい。

【0031】

上記の成形体または積層体を反応容器内に充填したまま熱力学的安定領域に保持することにより、六方晶窒化ホウ素は立方晶窒化ホウ素に相転移し、六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素および触媒物質からなる合成塊が得られる。

その後、この合成塊を解砕し、立方晶窒化ホウ素を単離精製する。単離精製方法としては、公知の技術を用いることができる(例えば、特公昭49-27757号公報等参照)。

。

一例として、合成塊を5 mm以下の小塊に解砕した後、水酸化ナトリウムと少量の水を加え、320℃程度に加熱する。この方法により六方晶窒化ホウ素が選択的に溶解するので、これを冷却後、酸で洗浄ろ過することにより、立方晶窒化ホウ素を他から分離するこ

とができる。

【実施例】

【0032】

以下、実施例及び参考例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

「実施例 1～16、参考例 1～47」

不純物として酸素 0.8 質量%、金属不純物 0.2 質量%を含有し、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の六方晶窒化ホウ素粉末に、表 1～表 4 に示す割合で構成された触媒物質を、六方晶窒化ホウ素 100 質量部に対し 10 質量部配合し、六方晶窒化ホウ素と触媒物質との混合物を作製した。なお、表 1～表 4 中の触媒物質の構成比は、リチウム、マグネシウム、ホウ素、炭素の原子比として表してある。

【0033】

次いで、これら実施例 1～16 及び参考例 1～47 それぞれの混合物を金型に充填した後、 $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、直径 26 mm、高さ 32 mm の円柱状の成形体とした。その後、これらの成形体を個々に図 1 に示す反応容器内に収容した。

【0034】

図 1 は、反応容器の概略構成を示す断面図であり、図において、符号 1 は反応容器外壁であり、伝圧体としてのパイロフィライトによって円筒状に作られ、その内側には黒鉛円筒体からなるヒーター 2 および隔壁材としてのパイロフィライト 8 が配設されている。また容器の上下端にはそれぞれ通電用鋼製リング 3 および通電用鋼板 4 が配設され、その内側にはアルミナ焼結体からなるアルミナ板 5 および伝圧体としてのパイロフィライト 6 が配設され、これらパイロフィライト 6 およびパイロフィライト 8 によって取り囲まれる空間が反応原料を収容する収容室 7 とされている。

【0035】

この反応容器 1 を超高圧発生装置内に設置し、実施例 1～16 及び参考例 1～47 それぞれの成形体を 5.0GPa 、 1450°C の条件で 10 分間処理した。

この処理により実施例 1～16 及び参考例 1～47 それぞれの合成塊が得られた。その後、この超高圧発生装置から合成塊を取り出し、この合成塊を 5 mm 以下に解砕した後、水酸化ナトリウムと少量の水を加え、 320°C 程度に加熱し、これを冷却後、酸で洗浄ろ過することにより立方晶窒化ホウ素を単離精製した。

【0036】

また、得られた合成塊の一部を乳鉢で粉碎し、X 線粉末回折装置により、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対する立方晶窒化ホウ素 (111) の回折線と六方晶窒化ホウ素 (002) の回折線との強度比を測定し、立方晶窒化ホウ素への相転移率を

$$\left(\frac{\text{立方晶窒化ホウ素の強度}}{\text{立方晶窒化ホウ素の強度} + \text{六方晶窒化ホウ素の強度}} \right) \times 100 \text{ (単位: \%)} \text{ の計算式により求めた。}$$

【0037】

また、得られた立方晶窒化ホウ素の機械的強度をタフネス値により評価した。このタフネス値は、得られた立方晶窒化ホウ素 (cBN) を日本工業規格 JIS B 4130: 1998 「ダイヤモンド/cBN 工具—ダイヤモンド又は cBN と (砥) 粒の粒度」に規定された粒度区分 120/140 に粒度を調整し、この試料の一定量と鋼球 1 個を容積 2 ml のカプセルに入れ、このカプセルを振動装置に装填し、振動数 3000 ± 100 回/分にて 30.0 ± 0.3 秒間振動させ、カプセル内の立方晶窒化ホウ素粒子を鋼球で粉碎した後、この粉碎粉を目開き $90\mu\text{m}$ の篩網で篩別し、その篩網上の試料残存重量を粉碎粉全体の百分率で表した。

【0038】

さらに、得られた立方晶窒化ホウ素の形状異方性をかさ密度により評価した。従来の立方晶窒化ホウ素の製造方法では比較的球形に近い形状の結晶が得られていたが、本発明では、細長や扁平形状にずれた異形状の結晶が得られ易くなり、この形状異方性の高い結晶を用いた研削工具は高い研削性能が得られた。

【0039】

【表1】

	触媒物質の種類	触媒物質の構成比(原子比)					変換率(%)	タフネス値	かさ密度 (g/cm ³)
		Li	Mg	B	C	その他			
実施例1	Li, Mg ₃ N ₂ , 黒鉛	100	145		0.5		60	51	1.68
実施例2	Li, Mg ₃ B ₂ N ₄ , 黒鉛	100	145		0.5		62	50	1.62
実施例3	Li, Mg, 黒鉛	100	145		0.5		61	55	1.67
実施例4	Li ₃ N, Mg ₃ N ₂ , B ₄ C	100	225	4	1		57	52	1.64
実施例5	Li ₃ N, Mg ₃ B ₂ N ₄ , B ₄ C	100	225	4	1		55	57	1.66
実施例6	Li ₃ N, Mg, B ₄ C	100	225	4	1		67	57	1.63
実施例7	Li ₃ N, Mg ₃ N ₂ , ホウ素	100	175	2			60	52	1.71
実施例8	Li ₃ N, Mg ₃ B ₂ N ₄ , ホウ素	100	175	2			61	53	1.70
実施例9	Li ₃ N, Mg, ホウ素	100	175	2			65	59	1.66
実施例10	Li ₃ N, Mg ₃ N ₂ , 黒鉛	100	105		2.5		60	53	1.71
実施例11	Li ₃ N, Mg ₃ B ₂ N ₄ , 黒鉛	100	105		2.5		62	59	1.69
実施例12	Li ₃ N, Mg, 黒鉛	100	105		2.5		64	53	1.72
実施例13	Li ₃ BN ₂ , Mg ₃ N ₂ , カーボンブラック	100	100		5		56	58	1.62
実施例14	Li ₃ BN ₂ , Mg ₃ B ₂ N ₄ , カーボンブラック	100	100		5		55	53	1.66
実施例15	Li ₃ BN ₂ , Mg, カーボンブラック	100	100		5		57	52	1.64
実施例16	Li ₃ BN ₂ , Mg, カーボンブラック	100	100		25		55	52	1.68

【0040】

【表 2】

	触媒物質の種類	触媒物質の構成比(原子比)					変換率(%)	タフネス値	かさ密度 (g/cm ³)
		Li	Mg	B	C	その他			
参考例 1	Li, Mg	100	145				57	40	1.75
参考例 2	Li, Mg ₃ N ₂	100	145				58	44	1.76
参考例 3	Li, Mg ₃ B ₂ N ₄	100	145				55	42	1.79
参考例 4	Li ₃ N, Mg	100	175				59	37	1.77
参考例 5	Li ₃ N, Mg ₃ N ₂	100	175				57	38	1.76
参考例 6	Li ₃ N, Mg ₃ B ₂ N ₄	100	175				58	45	1.76
参考例 7	Mg, 黒鉛		100		5		52	45	1.82
参考例 8	Mg ₃ N ₂ , 黒鉛		100		5		50	44	1.79
参考例 9	Mg ₃ B ₂ N ₄ , 黒鉛		100		5		50	39	1.83
参考例 10	Li ₃ BN ₂ , ホウ素	100		2			48	44	1.84
参考例 11	Li ₃ BN ₂ , 黒鉛	100			2.5		53	42	1.76
参考例 12	Li ₃ BN ₂ , B ₄ C	100		4	1		41	51	1.85
参考例 13	Li, Mg ₃ N ₂ , 黒鉛	100	145		0.2		52	42	1.78
参考例 14	Li ₃ BN ₂ , Mg, カーボンブラック	100	100		50		38	37	1.80
参考例 15	Li, Mg ₃ N ₂ , 黒鉛	100	145		0.2		52	38	1.77
参考例 16	Li ₃ BN ₂ , Mg, カーボンブラック	100	80		5		42	50	1.80
参考例 17	Li, Mg ₃ N ₂ , 黒鉛	100	400		0.5		57	35	1.76
参考例 18	LiCaBN ₂	100				Ca 100	35	53	1.79
参考例 19	LiCaBN ₂ , Mg	100	145			Ca 100	41	44	1.82
参考例 20	LiCaBN ₂ , Mg, ホウ素	100	145	2		Ca 100	43	44	1.81

【0041】

【表 3】

	触媒物質の種類	触媒物質の構成比(原子比)					変換率(%)	タフネス値	かさ密度 (g/cm ³)
		Li	Mg	B	C	その他			
参考例21	LiCaBN ₂ 、Mg ₃ B ₂ N ₄ 、ホウ素、黒鉛	100	145	2	5	Ca 100	39	46	1.81
参考例22	LiCaBN ₂ 、Mg ₃ B ₂ N ₄ 、ホウ素、黒鉛	100	145	50	5	Ca 100	25	47	1.82
参考例23	LiCaBN ₂ 、Li	100				Ca 50	37	48	1.84
参考例24	LiCaBN ₂ 、Li ₃ N	100				Ca 50	34	54	1.75
参考例25	LiCaBN ₂ 、Li ₃ N、ホウ素	100		2		Ca 50	37	56	1.82
参考例26	LiCaBN ₂ 、Li ₃ N、ホウ素、B ₄ C	100		6	1	Ca 50	36	51	1.80
参考例27	LiCaBN ₂ 、Li ₃ N、ホウ素、B ₄ C	100		50	1	Ca 50	22	51	1.80
参考例28	LiCaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂	100				Ca 50	38	52	1.84
参考例29	LiCaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂ 、ホウ素、	100		2		Ca 50	39	55	1.77
参考例30	LiCaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂ 、ホウ素、B ₄ C	100		50	1	Ca 50	27	56	1.78
参考例31	LiBaBN ₂ 、ホウ素	100		2		Ba 100	25	54	1.83
参考例32	LiBaBN ₂ 、ホウ素、B ₄ C	100		6	1	Ba 100	27	54	1.79
参考例33	LiBaBN ₂ 、ホウ素、黒鉛	100		2	5	Ba 100	31	55	1.78
参考例34	LiBaBN ₂ 、Li ₃ N	100				Ba 50	31	52	1.77
参考例35	LiBaBN ₂ 、Li ₃ N、ホウ素	100		2		Ba 50	26	51	1.76

【表 4】

	触媒物質の種類	触媒物質の構成比(原子比)					交換率 (%)	タフネス 値	かさ密度 (g/cm ³)
		Li	Mg	B	C	その他			
参考例36	LiBaBN ₂ 、Li ₃ N、ホウ素、カーボンブラック	100		2	5	Ba 50	35	53	1.84
参考例37	LiBaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂	100				Ba 50	31	52	1.79
参考例38	LiBaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂ 、ホウ素	100		2		Ba 50	26	51	1.79
参考例39	LiBaBN ₂ 、Li ₃ BN ₂ 、ホウ素、カーボンブラック	100		2	5	Ba 50	35	53	1.82
参考例40	LiCaBN ₂ 、LiH	100				Ca 80	40	56	1.84
参考例41	LiCaBN ₂ 、LiH、B ₄ Si、黒鉛	100		4	2	Ca 80、Si 1	37	62	1.79
参考例42	LiCaBN ₂ 、CaH ₂ 、Si、ステアリン酸	100			2	Ca 120、Si 1	34	61	1.81
参考例43	LiCaBN ₂ 、LiH、Si、ステアリン酸、メラミン	100			2.5	Ca 80、Si 1	35	61	1.76
参考例44	LiBaBN ₂ 、LiH	100				Ba 80	38	54	1.80
参考例45	LiBaBN ₂ 、LiH、B ₄ Si、黒鉛	100		4	2	Ba 80、Si 1	31	60	1.80
参考例46	LiBaBN ₂ 、CaH ₂ 、Si、ステアリン酸	100			2	Ba 100、Ca 20、 Si 1	35	63	1.77
参考例47	LiBaBN ₂ 、LiH、Si、ステアリン酸、メラミン	100			2.5	Ba 80、Si 1	33	61	1.84

【0043】

「実施例17～20、参考例48～51」

実施例1、2、6、12および参考例1～4の方法で製造した立方晶窒化ホウ素を日本工業規格 J I S B 4130:1998に規定された粒度区分に分級し、粒度区分100/120の砥粒を用いて砥石セグメントを作製した。砥粒、結合剤としてのホウ珪酸系ガラス質結合材、及びバインダー（フェノール樹脂使用）を、砥粒50体積（v/v）%、結合材20体積（v/v）%、バインダー30体積（v/v）%の配合比率で混合し、150℃で加圧成形後、大気雰囲気中900℃にて焼成し、砥石セグメントを得た。なお、使用したバインダーは焼成時に燃焼し、気孔となった。

【0044】

作製した砥石セグメントをアルミ台金に接着して砥石とした後に、以下の条件で研削試験を行った。

（試験条件）

砥石：1A1形、205D×10U×5X×76.2H

研削盤：横軸平面研削盤（砥石軸モーター：3.7kw）

被削材：SKH-51（HRC=62～64）

被削材面：200mm×100mm

研削方式：湿式平面トラバース研削方式

研削条件：砥石周速度 1800m/分

テーブル速度 15m/分

クロス送り 4mm/pass

切り込み 15μm

研削液：JIS W2種 cBN専用液（50倍希釈）

供給量 9L/分

【0045】

実施例1、2、6、12および参考例1～4の方法で製造した立方晶窒化ホウ素を用いて作製した砥石を、それぞれ実施例17～20および参考例48～51とし、それぞれの評価結果を表5に示す。

なお、研削比は、砥石による被削材の研削体積を砥石の摩耗した体積で除した値を、研削動力は研削時の研削盤の消費電力を示す。すなわち、研削比が高いほど砥石の研削性能が高いこと、研削動力が低いほど砥石の研削性能が高いことを示す。

【0046】

【表5】

	砥粒の製造方法	研削比	研削動力値(W)
実施例17	実施例1	1282	460
実施例18	実施例2	1233	400
実施例19	実施例6	1224	490
実施例20	実施例12	1272	410
参考例48	参考例1	1008	510
参考例49	参考例2	1128	510
参考例50	参考例3	1097	510
参考例51	参考例4	1077	550

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法は、生成する立方晶窒化ホウ素の特性を低下させ

ることなく、相転移の比率を高めることができることから、この立方晶窒化ホウ素を用いて作製された砥粒は欠陥が極めて少ないものとなり、砥石、特に研削用砥石に適用した場合に、その効果は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【0048】

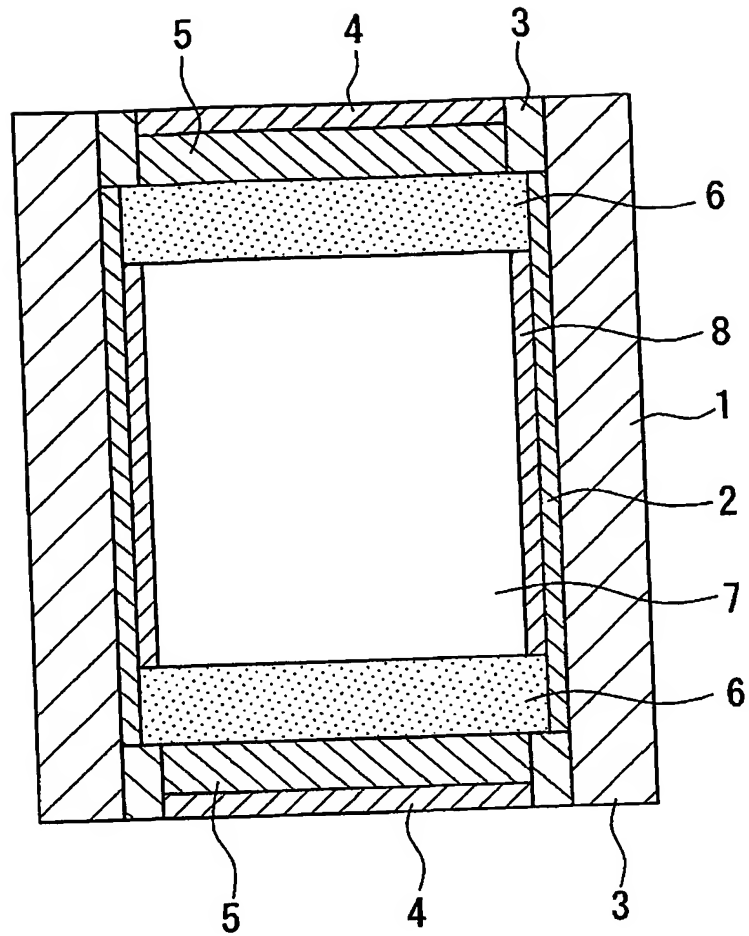
【図1】本発明の一実施形態の立方晶窒化ホウ素の製造方法に用いられる反応容器の概略構成を示す断面図である。

【符号の説明】

【0049】

- 1 反応容器外壁
- 2 ヒーター
- 3 通電用鋼製リング
- 4 通電用鋼板
- 5 アルミナ板
- 6 パイロフィライト
- 7 収容室
- 8 パイロフィライト

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 六方晶窒化ホウ素から立方晶窒化ホウ素へ相転移させる際に、生成する立方晶窒化ホウ素の特性を低下させることなく、相転移の比率を高めることができる立方晶窒化ホウ素の製造方法、この製造方法により得られる立方晶窒化ホウ素、この立方晶窒化ホウ素を用いた砥石並びに立方晶窒化ホウ素焼結体を提供する。

【解決手段】 本発明の立方晶窒化ホウ素の製造方法は、六方晶窒化ホウ素を、触媒物質の存在下にて立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域内に保持し、前記六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に相転移する立方晶窒化ホウ素の製造方法において、前記触媒物質は、リチウム源と、マグネシウム源と、ホウ素源及び炭素源から選択された少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-296488
受付番号	50301370835
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月21日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】

100107836

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】

100108453

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

村山 靖彦

特願 2003-296488

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都港区芝大門1丁目13番9号
昭和電工株式会社